

# ВЛИЯНИЕ ТОПОЛОГИИ ПВХ–СИСТЕМ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ В ОБЛАСТИ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Т.Г. Ляшук, Б.Б. Колупаев

Ровенский государственный гуманитарный университет,  
ул. Остафова, 31, г. Ровно, 33000, Украина, [nightquesttg@rambler.ru](mailto:nightquesttg@rambler.ru)

## Введение

Широкое использование полимерных материалов в электронной промышленности требует поиска новых высокодиэлектрических материалов, исходя из результатов исследования их поведения в сильных электрических полях [1]. В таких условиях эксплуатации одной из основных причин выхода из строя полимерной изоляции является пробой [2]. Поэтому изучение его причин, как и следственных результатов, представляет известный интерес [3]. Следует отметить, что кинетика и причины, приводящие к разрушению электрической прочности полимеров, как и их стадии, рассмотрены в сравнительно большом количестве работ [4]. Однако дальнейшее поведение полимерного материала, который после пробоя находящегося в нем проводника переходит в гетерогенную систему (ГС), в температурных полях исследовано недостаточно.

В связи с вышесказанным, цель работы – изучить поведение в электрическом поле гетерогенной системы и ее топологии, образованной в результате взрыва проводника в полимерной матрице, при последующем нагревании – охлаждении композита с различным содержанием нанодисперсного металла. При этом характерно, что вслед за нарушением диэлектрической прочности кабеля, когда возникает резкое возрастание тока без увеличения приложенного напряжения, следует вторая стадия пробоя – термическое и/или механическое разрушение, приводящее к появлению проводящего канала. Возникающий при этом переход материала в гетерогенную систему требует исследования процессов, связанных с возможным дальнейшим направленным изменением ее электрической прочности, обусловленной структурными факторами материала. Однако изучение микроструктуры (топологии) ГС и ее влияния на электрофизические свойства материала, который испытал электрический пробой, также требуют дальнейшего рассмотрения. Установлено [1], что в результате взрыва проводника в диэлектрике образуются высокодисперсные частицы металла, окруженные полимерной матрицей. При этом частицы дисперсной фазы могут различным образом распределяться в матрице полимера [5]. Для упрощения считаем, что в результате взрыва проводника образовалась система со статистической топологией [6], для которой фазы с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  занимают соответствующие объемы  $V_1$  и  $V_2$  ( $V_0 = V_1 + V_2$  – полный объем). Такой подход позволяет получить усредненные значения диэлектрических характеристик материала:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + f_2 \theta_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1), \quad (1)$$

где  $\bar{\varepsilon}$  – эффективная диэлектрическая проницаемость;

$$f_2 = V_2/V_0; \quad \theta_2 = E_2/E_1; \quad E_1 = \frac{1}{V_0} \int_{V_1} E dV; \quad E_2 = \frac{1}{V_0} \int_{V_2} E dV.$$

Учитывая, что высокодисперсные частицы металла в виде системы малых сфер (фаза 2), которые распределены в матрице (фаза 1), находятся во внешнем электрическом поле  $E$ , согласно [7], имеем

$$\theta_2 = \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}, \quad (2)$$

и тогда

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 + 3f_2\varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}. \quad (3)$$

Поскольку электрическое поле, которое индуцируется такой металлической сферой на расстоянии  $r$  от нее, составляет величину порядка  $\frac{R^3}{r^3} E_0 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}$  [2], где  $R$  – радиус сферы,  $E_0$  – напряженность внешнего поля,  $r_0$  – расстояние, на котором можно пренебречь этим индуцированным полем, получим:

$$r_0 \gg R \left( \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \right)^{1/3}. \quad (4)$$

Таким образом, при  $f_2 \leq R^3 / r_0^3$  имеем:

$$f_2 \ll \left| \frac{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \right|, \quad (5)$$

что соответствует области рассмотренных содержаний ингредиента  $|f_2 \leq 0,1 \text{ об\%}|$ . Учитывая, что для исследуемых систем  $\epsilon_2 > \epsilon_1$ , величины  $\bar{\epsilon}$  для верхней и нижней границ соответственно равны:

$$\bar{\epsilon}_g = \epsilon_2 + \frac{f_1}{(\epsilon_1 - \epsilon_2)^{-1} + f_2 \epsilon_2 / 3}, \quad (6)$$

и

$$\bar{\epsilon}_n = \epsilon_1 + \frac{f_2}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^{-1} + f_1 \epsilon_1 / 3}. \quad (7)$$

Используя аналитическое представление [8], удалось отделить зависимость  $\bar{\epsilon}$  от топологии структуры композита. Суть в том, что введение функций

$$F = 1 - \frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_1}, \quad (8)$$

а не отдельно  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  для ГС, а также

$$L = (1 - \epsilon_2 / \epsilon_1)^{-1} \quad (9)$$

позволяет рассмотреть  $F(L)$  как аналитическую функцию комплексной переменной  $L$ . Поскольку композит должен рассеивать энергию, если ее рассеивает хотя бы одна из фаз (1, 2), тогда  $Im \bar{\epsilon} > 0$  там, где  $Im \epsilon_1 > 0$ . В нашем случае  $Im L \neq 0$ , тогда  $Im F(L) / Im L < 0$  для  $0 \leq L \leq 1$ .

Таким образом, в ГС имеют место диэлектрические потери энергии, при этом, с учетом однородности электрического поля, свободная энергия единицы объема ГС составляет величину [2]:

$$dW = -SdT + \xi d\rho + \frac{1}{4\pi} EdD, \quad (10)$$

где  $S$  – энтропия;  $\xi$  – химический потенциал;  $\rho$  – масса единицы объема вещества. Соответственно при действии на композит температурным полем происходит изменение характеристик на величину при нагревании:

$$dW_n = -S_n dT + \xi_n d\rho + \left( \frac{1}{4\pi} EdD \right)_n, \quad (11)$$

и охлаждении:

$$dW_o = -S_o dT + \xi_o d\rho + \left( \frac{1}{4\pi} EdD \right)_o. \quad (12)$$

Следовательно, в режиме нагрев–охлаждение композита изменение свободной энергии при постоянном содержании ингредиентов равно:

$$\Delta W = dW_n - dW_o = -\Delta SdT + \Delta\xi d\rho + \Delta\left(\frac{1}{4\pi}EdD\right), \quad (13)$$

где разность  $\Delta S$  между энтропией состояний характеризует направление процесса;  $\Delta\xi$  – движущая сила перехода системы в новое квазиравновесное состояние;  $\Delta\left(\frac{1}{4\pi}EdD\right)$  указывает на изменение величины энергии электрического поля, происходящее за счет наличия ГС в поле внешних с.п.п. Знание ее величины позволяет определить диссипацию энергии в композите, находящемся во внешнем переменном ( $\omega$ ) электрическом поле  $E$ . Так, мощность, рассеиваемая в единице объема ГС за единицу времени, составляет величину [6]:

$$P = \omega E^2 \bar{\epsilon} \operatorname{tg} \delta = cS, \quad (14)$$

где  $\omega$  – частота;  $E$  – напряженность поля;  $\bar{\epsilon} = Re \bar{\epsilon}$ ;  $\delta$  – угол потерь;  $\bar{\epsilon} \operatorname{tg} \delta$  зависит от температуры и содержания ингредиентов в системе;  $c$  – постоянная;  $S$  – площадь кривой, ограниченной  $Re \bar{\epsilon} - \operatorname{tg} \delta$ .

С помощью полученных аналитических соотношений проанализируем результаты экспериментальных исследований диэлектрических потерь энергии в композите.

#### Экспериментальная часть

В качестве исходного полимера для проведения исследований был выбран поливинилхлорид (ПВХ) марки ПВХ-С-65 с ММ-1,4·10<sup>5</sup> и  $T_d = 354$  К (Каустик, Башкортостан).

Наночастицы меди вводили в ПВХ с помощью взрыва проводника [3], который закорачивали на батарею конденсаторов емкостью 50 мкФ при напряжении 10 кВ. Преимущественный размер частиц наполнителя составляет 13 нм, а его содержание в ПВХ варьировали в диапазоне (0 ÷ 0,1) об%.

Диэлектрические свойства ПВХ–систем  $\epsilon', \epsilon'', \operatorname{tg} \delta$  исследовали с помощью моста Р 5083 на частоте 100 кГц в температурном интервале (293 ÷ 393) К при скорости нагрева образца 3 К/мин. В качестве эталона выбран плавный кварц ( $\epsilon_{кв} = 3,8$ ;  $\operatorname{tg} \delta_{кв} = 2 \cdot 10^{-4}$ ). Погрешность измерений не превышала 1% [9].

#### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показана концентрационная зависимость  $\epsilon, \bar{\epsilon}, \bar{\epsilon}_n, \bar{\epsilon}_g$  и  $\operatorname{tg} \delta$  при  $T = 293$  К. Из приведенных результатов следует, что зависимость  $\epsilon(\varphi)$ , после первого нагрева (рис. 1,а, кривая 2) в диапазоне (0 ≤  $\varphi$  ≤ 0,06) об%, носит нисходящий характер. Однако в диапазоне содержания наполнителя (0,06 ≤  $\varphi$  ≤ 0,1) об% характер зависимости  $\epsilon(\varphi)$  инвертируется на противоположный. При этом в области  $\varphi = 0,09$  об% Cu наблюдается аномальный характер зависимости, соответствующий минимуму величины  $\operatorname{tg} \delta$  (рис. 1,б). Характерно, что после второго нагрева образцов (рис. 1,а, кривая 3) в диапазоне (0 ≤  $\varphi$  ≤ 0,06) об% наблюдается линейное возрастание величины  $\epsilon(\varphi)$ , однако в диапазоне (0,06 ≤  $\varphi$  ≤ 0,1) об% такой характер зависимости нарушается. При этом зависимость  $\epsilon(\varphi)$  после первого и второго нагрева в диапазоне (0,07 ≤  $\varphi$  ≤ 0,1) об% носит одинаковый S–образный характер. Проведенные, согласно соотношению (3), расчеты усредненной диэлектрической проницаемости  $\bar{\epsilon}$  показали, что ее величина незначительно возрастает (рис. 1,а) с ростом концентрации нанонаполнителя и находится в пределах между значениями  $\bar{\epsilon}_n$  и  $\bar{\epsilon}_g$  (соотношения 6, 7) (рис. 1,б). В случае зависимости  $\operatorname{tg} \delta(\varphi)$  для исходного материала, а также после первого и второго нагрева установлено, что ее изменения сохраняются во всем диапазоне концентраций наполнителя (рис. 1,б). Однако, как и в случае  $\epsilon(\varphi)$  (рис. 1,а), наблюдается ярко выраженный минимум этой величины при  $\varphi = 0,06$  об% Cu.

При первом нагревании исследуемых образцов при  $293 \text{ К} \leq T \leq 393 \text{ К}$  в диапазоне содержания наполнителя (0 ≤  $\varphi$  ≤ 0,07) об% – величина площадей, которые пропорциональны величине диссипации энергии  $P$  (соотношение (14)), увеличивается. Однако при достижении  $\varphi = 0,08$  об% она имеет

тенденцию к уменьшению (рис. 2,а). В процессе последующего охлаждения этих же образцов наблюдается (представлены результаты в виде гистограмм) более равномерное изменение величины  $P$  (рис. 2,б). При последующем нагревании–охлаждении исследуемых образцов имеет место наблюдаемый ранее характер зависимости  $P(S) = f(T)|_{\varphi}$ , как и в случае первого охлаждения.

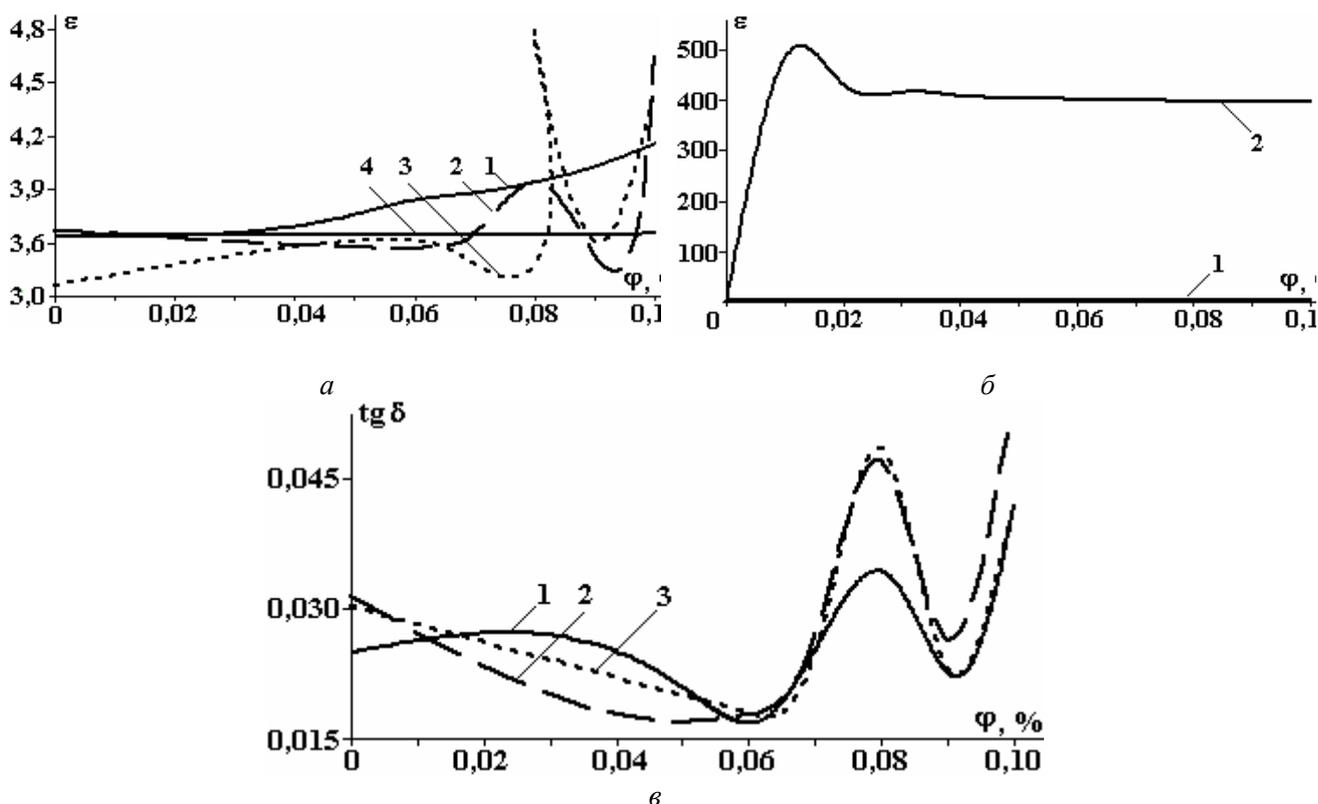


Рис. 1. Концентрационные зависимости величин диэлектрических характеристик ГС (ПВХ + Си) при  $T=293K$ : а –  $\varepsilon(\varphi)$  (1 – исходный образец, 2 – после первого нагрева, 3 – после второго нагрева, 4 –  $\bar{\varepsilon}$  (расчет(3))); б –  $\varepsilon(\varphi)$  (1 –  $\bar{\varepsilon}, \bar{\varepsilon}_i$  (расчет (3) и (7)), 2 –  $\bar{\varepsilon}_a$  (расчет (6))); в –  $\text{tg } \delta(\varphi)$  (1 – исходный образец, 2 – после первого нагрева, 3 – после второго нагрева)

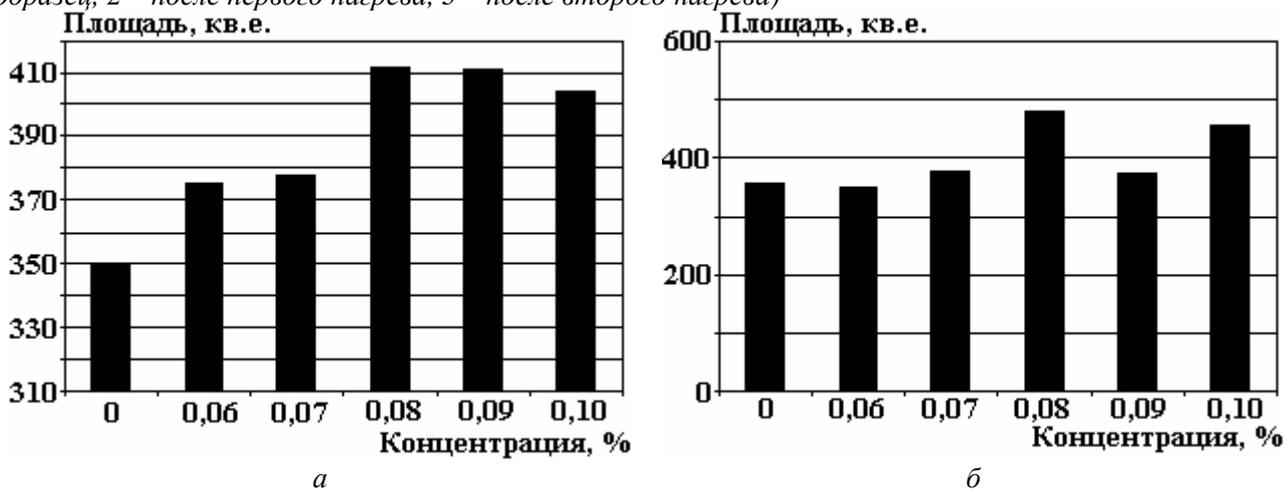


Рис. 2. Гистограммы площадей гистерезисных кривых  $\varepsilon' = f(\varphi)|_T$ : а – нагрев; б – охлаждение

На рис. 3 приведены в виде гистограмм значения площадей, характеризующих результирующий процесс нагревания–охлаждения образцов при ( $0 \leq \varphi \leq 0,1$ ) об% нанодисперсной меди. Как и ранее (рис. 1 и 2), наблюдается нелинейный характер изменения свойств композита.

Полученные ранее результаты (рис. 1–3) позволяют, используя соотношения (14), проследить за характером изменения величин  $\bar{\varepsilon} \text{tg } \delta = f|T|_{\varphi}$  и  $\bar{\varepsilon} \text{tg } \delta = \psi|_{\varphi}|_T$ , значения которых представлены в виде гистограмм на рис. 4 и 5. Оказалось, что по мере проведения повторного нагрева композита по-

сле его циклического нагрева–охлаждения происходят релаксационные изменения топологии материала в направлении упорядочения структурообразования системы.



Рис. 3. Гистограммы площадей гистерезисных кривых  $\operatorname{tg} \delta = f(\varphi)|_T$ : а – нагрев № 1; б – охлаждение № 2

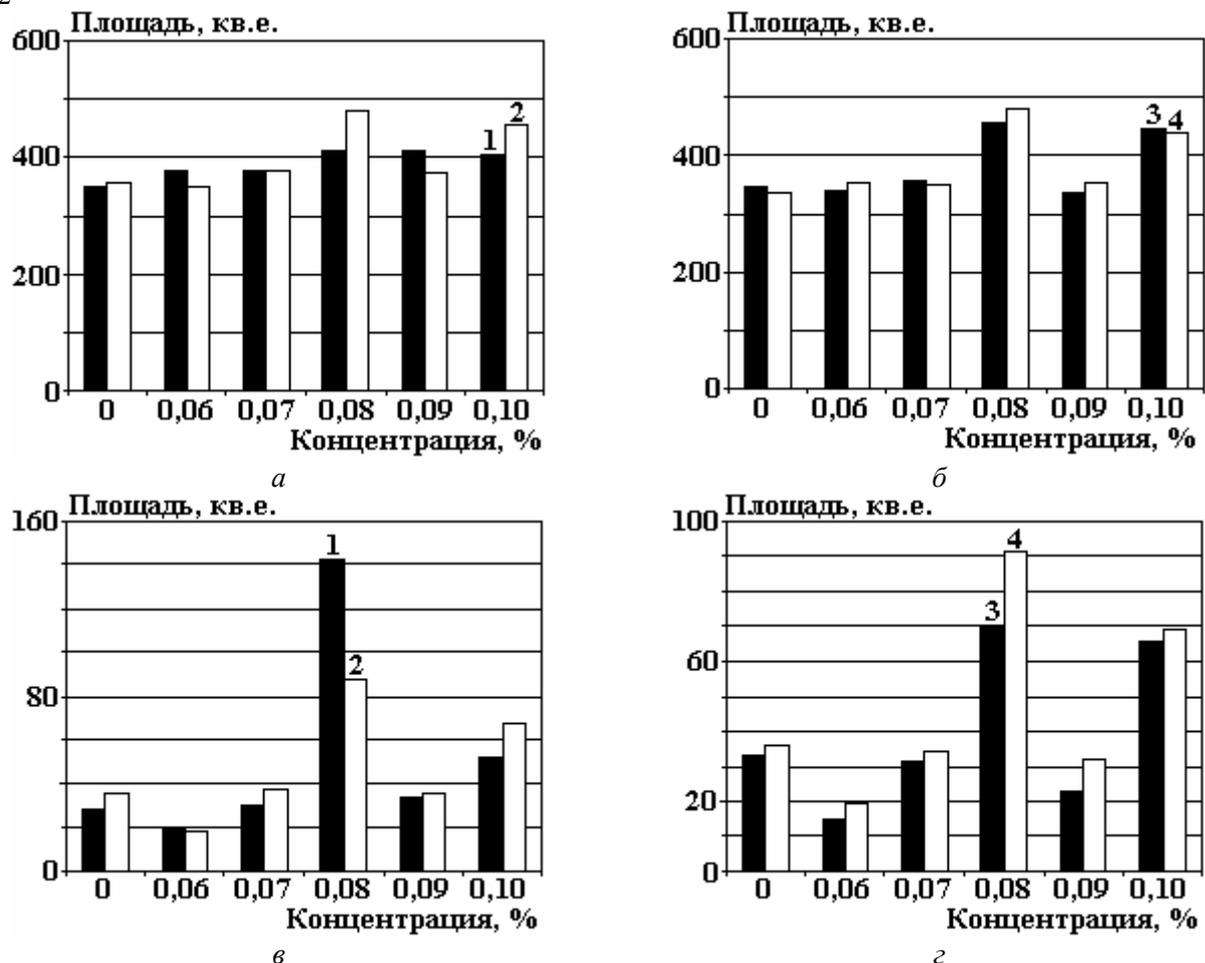


Рис. 4. Гистограммы площадей гистерезисных кривых: а, б --  $\varepsilon' = f(\varphi)|_T$ ; в, з --  $\varepsilon'' = f(\varphi)|_T$ . 1 – нагр. № 1; 2 – охл. № 1; 3 – нагр. № 2; 4 – охл. № 2

Установлено, что при скорости нагрева композита  $3^{\text{град}}/\text{мин}$  в рассмотренном диапазоне тем-

ператур не происходит деструкция материала [10], поэтому значение величины  $\Delta \left( \frac{1}{4\pi} EdD \right)$  позволяет проанализировать характер изменения  $\Delta S$  (соотношение (13)). Из условия минимализации  $\Delta W$  при  $d\rho = 0$  (13) следует, что  $S_0 < S_i$ . В таблице представлены результаты приведенных расчетов,

соответствующих величинам, характеризующим электрофизические свойства материала, как следствие его топологических характеристик.

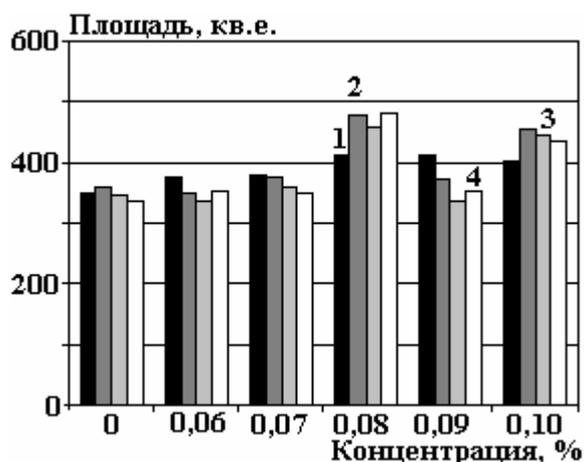


Рис. 5. Гистограммы площадей гистерезисных кривых  $\varepsilon' = f(\varphi)|_T$ : 1 – нагр. № 1; 2 – охл. № 1; 3 – нагр. № 2; 4 – охл. № 2

Значения площадей гистерезисных кривых  $\varepsilon'(\varepsilon'', \text{tg} \delta) = f(\varphi)|_{T(293-378)}$  ПВХ-систем, обусловленных нагревом–охлаждением материала

$\varphi_{об}, \%$	$\varepsilon'$				$\varepsilon''$				$\text{tg} \delta$			
	$S_{нагр. \text{ №1}}$	$S_{охл. \text{ №1}}$	$S_{нагр. \text{ №2}}$	$S_{охл. \text{ №2}}$	$S_{нагр. \text{ №1}}$	$S_{охл. \text{ №1}}$	$S_{нагр. \text{ №2}}$	$S_{охл. \text{ №2}}$	$S_{нагр. \text{ №1}}$	$S_{охл. \text{ №1}}$	$S_{нагр. \text{ №2}}$	$S_{охл. \text{ №2}}$
0	349,36	357,33	346,31	334,84	28,46	35,18	32,78	35,90	6,28	6,87	6,74	8,32
0,06	375,53	348,22	336,55	351,85	19,32	17,68	14,89	19,22	3,86	3,90	3,69	4,30
0,07	377,56	376,44	356,47	349,27	29,85	37,77	31,31	34,03	5,81	8,18	6,43	7,58
0,08	411,52	478,47	455,77	478,88	142,82	87,62	70,23	91,20	24,18	13,29	10,65	12,99
0,09	410,90	373,02	334,71	351,50	33,66	35,05	23,10	31,94	5,46	7,09	5,32	7,00
0,10	404,04	455,72	445,49	436,48	52,22	67,91	65,96	68,92	9,77	11,45	11,78	12,17

### Заключение

Проведенные исследования показывают, что полимерные диэлектрики образуют гетерогенные системы в результате электрического пробоя и взрыва проводника. При этом под действием температурного и переменного электрического поля могут происходить диссипативные процессы в результате нагрева–охлаждения композита. С помощью аналитических соотношений и результатов эксперимента показано, что при этом наблюдается изменение топологии материала и, как следствие, его свойств. С учетом статистического распределения нанодисперсного металла при  $\varphi \leq 0,1$  об% возможна эксплуатация многожильного электрокабеля за счет направленного воздействия на структуру композита.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зельдович Я.Б., Компанец А.С. *Математическая теория горения и взрыва*. М.: Наука, 1980.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория поля*. М.: Наука, 1973.
3. Конель Г.И., Фортон В.Е., Разоренов С.В. Ударные волны в физике конденсированного состояния. *УФН*. 2007, **177**(8), 809–803.
4. Регель В.Р., Слуцкер А.И., Тимошевский Э.Е. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. М.: Наука, 1974.
5. Robin T., Souillard B. Concentration – dependent for AC hopping conductivity and permittivity. *Europhys. Lett.* 1993, **22**(9), 729–734.
6. McQuarrie D.A. *Statistical Mechanics*. N.Y.: Harper and Row. 1976. Chap.13.
7. Kenyon W. Texture effects on megahertz dielectric properties of calcite rock samples. *J. Appl. Phys.* 1984, **55**(8), 3153–3159.

8. Bergman D.J., Rigorous bounds for the complex dielectric constants of a two – component composite. *Ann. Phys* (New York). 1982, **138**(1), 78–114.
9. Колупаев Б.С. *Релаксационные и термические свойства наполненных полимерных систем*. Под ред. С.Л. Френкеля. Л.: ЛГУ, 1980.
10. Колупаев Б.Б., Клепко В.В., Лебедев Е.В., Колупаев Б.С. Фононная релаксация и внутреннее трение в гетерогенных системах на основе поливинилхлорида. *Высокомолек. соед. Серия А*, 2010, **52**(2), 249–253.

*Поступила 15.07.10*

### **Summary**

Electrophysical features of electric cable transiting to a state of the heterogenic polymer system due to the explosion of the conductor were examined. Using cyclic heating-cooling of the composite the changes in it's topology are achieved. This gives us an ability to regulate the dielectric features of the system for it's usage.

---